

Family list

7 application(s) for: CN1365379 (A)

- 1** **Compositions based on organopolysiloxanes and silylated polymer cured into elastomers at room temperature in the presence of moisture**
Inventor: DALLIES CORINNE Applicant: RHONE POULENC CHIMIE
EC: C08L83/04; C08L83/06; (+1) IPC: C08L83/04; C08L83/06; C08L83/00; (+2)
Publication info: AU5229900 (A) — 2000-12-28
- 2** **COMPOSITIONS BASED ON ORGANOPOLYSILOXANES AND SILYLATED POLYMER CURED INTO ELASTOMERS AT ROOM TEMPERATURE IN THE PRESENCE OF MOISTURE**
Inventor: DALLIES CORINNE [FR] Applicant: RHONE POULENC CHIMIE [FR]
EC: C08L83/04; C08L83/06; (+1) IPC: C08L83/04; C08L83/06; C08L83/00; (+2)
Publication info: CA2375707 (A1) — 2000-12-14
- 3** **Compositions based on organopolysiloxanes and silylated polymer cured into elastomers at room temperature in the presence of moisture**
Inventor: DALLIES C [FR] Applicant: RHONE POULENC CHIMIE [FR]
EC: C08L83/04; C08L83/06; (+1) IPC: C08L83/04; C08L83/06; C08L83/00; (+2)
Publication info: CN1365379 (A) — 2002-08-21
- 4** **COMPOSITIONS BASED ON ORGANOPOLYSILOXANES AND SILYLATED POLYMER CURED INTO ELASTOMERS AT ROOM TEMPERATURE IN THE PRESENCE OF MOISTURE**
Inventor: DALLIES CORINNE [FR] Applicant: RHONE POULENC CHIMIE [FR]
EC: C08L83/04; C08L83/06; (+1) IPC: C08L83/04; C08L83/06; C08L83/00; (+2)
Publication info: EP1187880 (A1) — 2002-03-20
- 5** **Compositions based on organopolysiloxanes and silylated polymer, comprise mineral fillers and curing catalyst and are crosslinked into elastomer and adhesive in presence of moisture**
Inventor: DALLIES CORINNE Applicant: RHONE POULENC CHIMIE [FR]
EC: C08L83/04; C08L83/06; (+1) IPC: C08L83/04; C08L83/06; C09K3/10; (+6)
Publication info: FR2794764 (A1) — 2000-12-15
 FR2794764 (B1) — 2001-08-10
- 6** **Compositions based on organopolysiloxanes and silylated polymer, comprise mineral fillers and curing catalyst and are crosslinked into elastomer and adhesive in presence of moisture**
Inventor: DALLIES CORINNE Applicant: RHONE POULENC CHIMIE [FR]
EC: C08L83/06; C08L83/06 IPC: C08L83/06; C08L83/00; (IPC1-7); C08L83/06; (+3)
Publication info: FR2800744 (A1) — 2001-05-11
 FR2800744 (B1) — 2001-12-07
- 7** **COMPOSITIONS BASED ON ORGANOPOLYSILOXANES AND SILYLATED POLYMER CURED INTO ELASTOMERS AT ROOM TEMPERATURE IN THE PRESENCE OF MOISTURE**
Inventor: DALLIES CORINNE [FR] Applicant: RHONE POULENC CHIMIE [FR]; DALLIES CORINNE [FR]
EC: C08L83/04; C08L83/06; (+1) IPC: C08L83/04; C08L83/06; C08L83/00; (+2)
Publication info: WO0075234 (A1) — 2000-12-14

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 83/04

C08L 83/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811025.5

[43]公开日 2002 年 8 月 21 日

[11]公开号 CN 1365379A

[22]申请日 2000.6.2 [21]申请号 00811025.5

[30]优先权

[32]1999.6.8 [33]FR [31]99/07195

[32]1999.11.8 [33]FR [31]99/13988

[86]国际申请 PCT/FR00/01530 2000.6.2

[87]国际公布 W000/75234 法 2000.12.14

[85]进入国家阶段日期 2002.1.29

[71]申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 C·达里斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在湿分存在下在环境温度下固化为弹性
体的基于有机聚硅氧烷和甲硅烷基聚合
物的组合物

[57]摘要

本发明涉及基于聚有机硅氧烷、甲硅烷基聚合物、无
机填料和固 化催化剂的单组分组合物,在湿分存在下交
联成为弹性体或粘接剂。

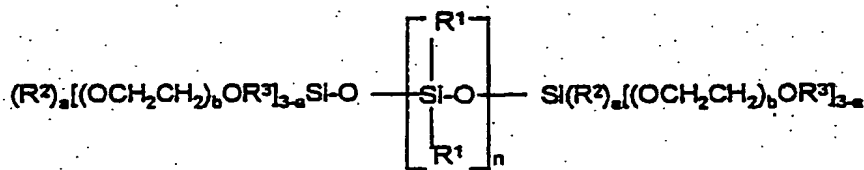
ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 基于聚有机硅氧烷和甲硅烷基聚氨酯的单组分组合物，该组合物在没有湿分存在下储存是稳定的，而在有湿分存在下会交联成为不发黄的粘接性弹性体，其特征在于，该组合物包括：

(1i) 100 重量份至少一种如下通式的可交联线型聚有机硅氧烷 A



其中：

—取代基 R^1 相同或不同，各自表示 C_1-C_{13} 的饱和或不饱和的、取代或未取代的单价脂肪族、脂环族或芳香族烷基；

—取代基 R^2 相同或不同，各自表示 C_1-C_{13} 的饱和或不饱和的、取代或未取代的单价脂肪族、脂环族或芳香族烷基；

—取代基 R^3 相同或不同，各自表示 C_1-C_8 的直链或支链烷基；

— n 的值足可以使聚有机硅氧烷 A 在 25°C 下的动态粘度为 1,000-1,000,000 mPa·s；

— a 是 0 或 1；

— b 表示 0 或 1。

(2i) 2-170 重量份的无机填料 G；

(3i) 有效量的固化催化剂 H，它们选自：

—胺和羧酸金属盐，其中有 Sn、Zn、Fe、Pb、Ba 和 Zr 盐，特别是脂肪酸的盐（比如二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、硬脂酸铁、辛酸锡（II）和辛酸铅）；

—有机钛衍生物；以及

—螯合剂，特别是二乙酰基丙酮酸二丁基锡；

(4i) 1-20 重量份至少一种甲硅烷基聚合物 C，其分子量为 300-100,000，优选为 1,000-50,000，它含有：

—至少两个基团 $R^4_a(OR^5)_{3-a}-Si-C\equiv$

+通过 1-20 个碳原子的烃基链、优选亚烷基连接在聚合物上；

+和 R^4 是相同或不同的，表示含有 1-13 个碳原子并可以被比如卤素取代的饱和或不饱和单价烃基，此基团可以是脂肪族的、脂环族的和/或芳香族的；

+和 R^5 是相同或不同的，表示含有 1-8 个碳原子的饱和或不饱和单价烃基，此基团可以是脂肪族的、脂环族的和/或芳香族的；

—此聚合物由下面的结构组成：

+至少一个基团 $-N-(C=O)-O-$ ；

+至少一个基团 $-N-(C=O)-X-$ ，这里 X 选自 N、S、O 和 C；

+和可以包括其他的基团，它们选自酯、醚、脲、酰胺、异氰尿酸酯和其它官能团；

(5i) 任选的并且直至 8 重量份的至少一种粘接促进剂 P，该促进剂基于另外一种有机硅化合物，它们选自同时具有如下基团的化合物(1)与硅原子相连的可水解基团，和(2)被选自下面基团取代基所取代的有机基团：氨基、异氰酸酯基、环氧基、链烯基和异氰尿酸酯基。

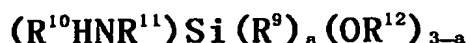
2. 如权利要求 1 的组合物，其特征在于，该甲硅烷基聚合物是甲硅烷基聚氨酯。

3. 如权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于，甲硅烷基聚合物的至少两个基团 R^4 、 $(OR^5)_{3-a}-Si-C\equiv$ 位于烃链的端部。

4. 如前面各项权利要求中任何一项的组合物，其特征在于，它含有粘接促进剂 P。

5. 如前面各项权利要求中任何一项的组合物，其特征在于，该粘接促进剂选自同时具有如下基团的有机硅化合物：(1)与硅原子相连的至少一个可水解基团，和(2)至少一个包括 1-8 个碳原子的直链或支链烷基的有机基团，其中至少一个碳原子带有伯胺或仲胺基团。

6. 如前面一项权利要求的组合物，其特征在于，此有机硅化合物选自至少一种通式(IV)的有机官能硅烷：



其中：

— R^9 表示具有 1-6 个碳原子的单价烃基、苯基、乙烯基；

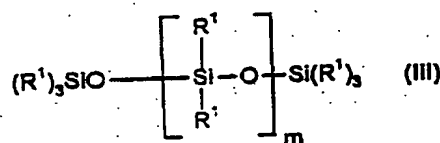
— R^{10} 表示氢原子、具有 1-8 个碳原子的直链或支链烷基，可以含有至少一个伯胺基团；

— R^{11} 表示一个具有 1-6 个碳原子的二价烃基，任选含有醚基团；

— R^{12} 表示具有至少 8 个碳原子的烷基或烷氧基烷基；

— a 等于 0 或 1。

7. 如前面各项权利要求中任何一项的组合物，其特征在于，该组合物可以含有 0-50 重量份的如下通式的非活性线型二有机聚硅氧烷 F:



其中:

—取代基 R^1 是相同或不同的，与上面通式 (I) 的活性二聚硅氧烷 A 中所给的定义相同；

— m 的数值足够使通式 (III) 聚合物在 25℃ 下的动态粘度为 10-200,000mPa·s，优选为 50-150,000mPa·s。

8. 如前面各项权利要求中任何一项的组合物，其特征在于，羟基聚合物 A 和聚合物 F 的取代基 R^1 选自:

—具有 1-13 个碳原子的烷基和卤代烷基；

—具有 5-13 个碳原子的环烷基和卤代环烷基；

—具有 2-8 个碳原子的链烯基；

—具有 6-13 个碳原子的单核芳基和卤代芳基；

—氰基烷基，其中的烷基链具有比如 2-5 个碳原子。

9. 可以粘接在不同基底上的弹性体，该弹性体由如权利要求 1-8 中任何一项的组合物在 5-35℃ 的温度下在湿分的作用下固化而得到。

说 明 书

在湿分存在下在环境温度下固化为弹性体的基于
有机聚硅氧烷和甲硅烷基聚合物的组合物

本发明涉及在湿分存在下，在环境温度下（即在 5-35℃ 的范围内）操作能够交联成为弹性体和粘接剂的基于有机聚硅氧烷和甲硅烷基聚合物的新型单组分组合物。

通常称作腻子的聚硅氧烷弹性体可用于许多应用，比如密封和组装。在这些应用所需的全部性能当中，对各式各样基底（金属、塑料、木材等）的粘接性是一种很重要的性能。

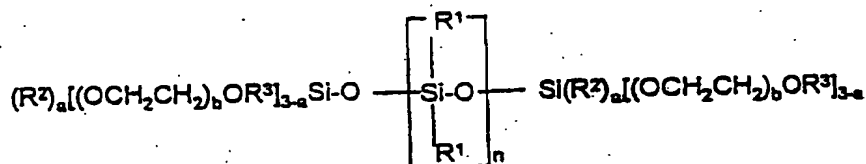
为了得到可接受水平的粘接性能，在腻子的配方中要加入粘接促进剂，它们一般是带有官能基的硅烷。

本发明的目的是提供一种新型单组分组合物，其粘接性能得到最优化，能够用于各式各样的基底。对各种不同基底，特别是塑料材料如聚氯乙烯（PVC）和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的粘接性是很好的。

此类单组分聚硅氧烷组合物可以按照不同的操作模式来制备，可以是间歇的方式，也可以是连续的方式。

因此已经找到了作为本发明的目的的基于聚有机硅氧烷和甲硅烷基聚氨酯的单组分组合物，该组合物在没有湿分存在下储存是稳定的，而在有湿分存在下会交联成为粘接性弹性体，其特征在于，该组合物包括：

(1i) 100 重量份至少一种如下通式的可交联的线型聚有机硅氧烷 A



其中：

—取代基 R^1 相同或不同，各自表示 C_1 - C_{13} 的饱和或不饱和的、取代或未取代的单价脂肪族、脂环族或芳香族烷基；

—取代基 R^2 相同或不同，各自表示 C_1-C_{13} 的饱和或不饱和的、取代或未取代的单价脂肪族、脂环族或芳香族烷基；

—取代基 R^3 相同或不同，各自表示 C_1-C_8 的直链或支链烷基；

— n 的值足可以使聚有机硅氧烷 A 在 25°C 下的动态粘度为 $1,000-1,000,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ；

— a 是 0 或 1；

— b 表示 0 或 1。

(2i) 2-170 重量份的无机填料 G；

(3i) 有效量的固化催化剂 H，它们选自：

—胺和羧酸金属盐，其中有 Sn、Zn、Fe、Pb、Ba 和 Zr 盐，特别是脂肪酸的盐（例如二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、硬脂酸铁、辛酸锡（II）和辛酸铅）；

—有机钛衍生物；以及

—螯合剂，特别是二乙酰基丙酮酸二丁基锡；

(4i) 1-20 重量份至少一种甲硅烷基聚合物 C，其分子量为 $300-100,000$ ，优选为 $1,000-50,000$ ，它含有：

—至少两个基团 $R^4(OR^5)_{3-a}-Si-C\equiv$

+通过 1-20 个碳原子的烃基链、优选亚烷基连接在聚合物上；

+和 R^4 是相同或不同的，表示含有 1-13 个碳原子并可以被比如卤素取代的饱和或不饱和单价烃基，此基团可以是脂肪族的、脂环族的和/或芳香族的；

+和 R^5 是相同或不同的，表示含有 1-8 个碳原子的饱和或不饱和单价烃基，此基团可以是脂肪族的、脂环族的和/或芳香族的；

—此聚合物包含：

+至少一个基团 $-N-(C=O)-O-$ ；

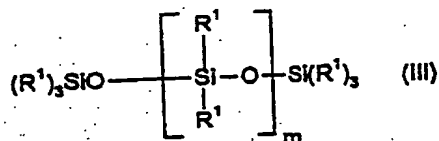
+至少一个基团 $-N-(C=O)-X-$ ，这里 X 选自 N、S、O 和 C；

+可以包括其他的基团，它们选自酯、醚、脲、酰胺、异氰脲酸酯和其它官能团；

(5i) 任选的最多 8 重量份的至少一种粘接促进剂 P，该促进剂基于

另外一种有机硅化合物，它们选自同时具有如下基团的化合物(1)与硅原子相连的可水解基团，和(2)被选自下面基团的取代基所取代的有机基团：氨基、异氰酸酯基、环氧基、链烯基和异氰脲酸酯基。

除了(1i)-(5i)组分以外，本发明组合物可以含有0-50重量份如下通式的非活性线型二有机聚硅氧烷F：



其中：

—取代基 R^1 是相同或不同的，与上面通式(I)的活性二聚硅氧烷A中所给的定义相同；

— m 的数值足够使通式(III)聚合物在25℃下的动态粘度为10-200,000mPa·s，优选为50-150,000mPa·s。

按照本发明的一个优选实施方案，聚硅氧烷A和任选的聚合物F的取代基 R^1 和 R^2 选自：

- 具有1-13个碳原子的烷基和卤代烷基；
- 具有5-13个碳原子的环烷基和卤代环烷基；
- 具有2-8个碳原子的链烯基；
- 具有6-13个碳原子的单核芳基和卤代芳基；
- 氟基烷基，其中的烷基链具有比如2-5个碳原子。

更具体地说，取代基 R^1 和 R^2 是甲基、乙基、丙基、异丙基、正己基、苯基、乙烯基和3,3,3-三氟丙基。

作为在聚硅氧烷A和通式(III)非活性二聚硅氧烷F中存在的基团 $(R^1)_2SiO_{2/2}$ 或 $(R^1)_2SiO$ 具体的例子，可以举出： $(CH_3)_2SiO$ 、 $CH_3(CH_2=CH)SiO$ 、 $CH_3(C_6H_5)SiO$ 、 $(C_6H_5)_2SiO$ 、 $CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO$ 、 $NC-CH_2CH_2(CH_3)SiO$ 、 $NC-CH(CH_3)CH_2(CH_2=CH)SiO$ 和 $NC-CH_2CH_2CH_2(C_6H_5)SiO$ 。

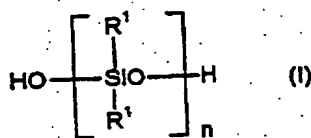
作为基团 R^3 的例子，可以举出 C_1-C_4 的烷基，比如甲基、乙基、丙基、异丙基和正丁基。

一般说来，在装有搅拌的封闭设备中避开湿分制备此组合物，根据需要该设备可以抽真空，然后用不含湿分的惰性气体比如氮气替代被抽出的空气。作为这种设备的例子可以举出缓慢分散器、桨叶式、螺旋式、臂式、锚式混合器、行星式混合器、钩式混合器、单螺杆挤出机或多螺杆挤出机。

作为操作模式的例子，该组合物可以在一个带搅拌的密闭反应器中按照如下所定义三个相继的步骤来制备：

1: 官能化步骤：在此步骤中，

(1') 让至少一种如下通式 (I) 的在每个链端具有羟基的活性线型二聚硅氧烷 A' 与 (2') 至少一种如下通式 (II) 的聚烷氧基硅烷 B 反应：



—其中：

+取代基 R^1 相同或不同，如对前面聚有机硅氧烷 A 所定义；

+n 的数值足够使通式 (I) 的二有机聚硅氧烷在 25℃ 的动态粘度为 1,000–1,000,000 mPa·s，优选为 10,000–200,000 mPa·s；

—可以任选地含有通式 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 的基团 T 和/或基团 SiO_2 ，其含量最多为 1%（此百分比是每 100 个硅原子中基团 T 和/或 Q 的数目）；



其中， R^2 、 R^3 、a 和 b 可以相同或不同，如上面对聚有机硅氧烷 A 所定义；

(1') 和 (2') 的反应是在有效催化量的官能化催化剂 D 的存在下进行；

(4') 步骤 1 的反应介质还可以含有：

—至少一种 $\text{C}_1\text{--C}_3$ 的脂肪醇 E；和/或

—至少一种通式 (III) 的非活性线型二有机聚硅氧烷 F；

2: 混合步骤（或者“配混”），在该步骤中，在连续搅拌下，以

任意的顺序在步骤 1 的官能化介质中加入:

- (5') 基于无定形二氧化硅的无机填料 G 和任选的其它填料;
- (6') 至少一种前面所定义的甲硅烷基聚合物 C;
- (7') 任选的粘接促进剂 P;
- (8') 有效量的固化催化剂 H;
- (9') 任选的至少一种如上所述通式 (III) 非活性线型二有机聚硅氧烷 F; 以及

3: 精制步骤, 在该步骤中, 在保持搅拌下, 将得到的基料混合物在低于大气压的压力下进行脱除挥发份的操作。

对于此操作模式, 建议使用的设备能够:

—在隔离湿分的条件下紧密地搅拌混合均匀: 在步骤 1, 将组分 A、B、D、E 和 F 充分搅拌, 然后在步骤 2 中, 在步骤 1 完成的反应混合物中加入组分 C、G、H、P 和 F, 优选先加入 G;

—在步骤 3 抽空存在的挥发份 (低分子量聚合物、在官能化反应过程中形成的醇和任选使用的醇 E)。

在此制备过程中的每一步都是在 10-110℃ 的温度范围内进行的。优选每一步都是在 15-90℃ 的范围内进行的。

步骤 1 要进行足够和优化的时间 (比如 10 秒至 10 分钟), 以使官能化反应完全或者在所选择的操作条件下尽可能接近可达到最大程度的官能化。

步骤 2 要进行足够和优化的时间 (比如 10 秒至 1 小时), 以得到均匀的组合物。

步骤 3 一般在 $20 \times 10^2 \text{Pa}$ 至 $900 \times 10^2 \text{Pa}$ 的范围内进行足够和优化的时间 (比如 10 秒至 1 小时), 以抽空所有的挥发份。

为了按照此操作模式制备单组分有机聚硅氧烷组合物, 在 100 重量份线型羟基二有机聚硅氧烷 A 的基础上使用:

- 有效催化量的官能化催化剂 D;
- 2-15 重量份的聚烷氧基硅烷 B, 优选 3.5-7 重量份;
- 0-50 重量份的非活性线型二有机聚硅氧烷 F, 优选 20-40 重量

份;

—2-250 重量份的无机填料 G, 优选 8-150 重量份;

—0.05-5 重量份固化催化剂 H, 优选 0.05-3 重量份;

—1-20 重量份至少一种甲硅烷基聚合物 C, 优选 5-15 重量份,

在可以使用的聚烷氧基硅烷 B 中, 特别可以举出下面的化合物:

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}[\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

涉及到官能化催化剂, 可以使用如下的化合物: 乙酸钾 (参见 US-A-3, 504, 051)、各种金属氧化物 (参见 FR-A-1, 495, 011)、氨基甲酸酯 (参见 EP-A-0, 210, 402)、氢氧化锂 (参见 EP-A-0, 367, 696) 和碳酸钠或碳酸钾 (参见 EP-A-0, 457, 693), 优选氢氧化锂, 其分子式是 LiOH 或者 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。优选使用氢氧化锂在至少一种具有 1-3 个碳原子的脂肪醇 E 中的溶液, 比如甲醇、乙醇、异丙醇或这些醇的混合物。

所谓催化剂 D 的催化有效量, 指的是要使得官能化反应的速度尽可能高的量, 特别是在使用如下的聚烷氧基硅烷 B 时: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。

在大多数情况下, 对于羟基聚合物 A', 每摩尔硅醇基团 ($\text{Si}-\text{OH}$), 使用 0.001-5 摩尔的催化剂 D。

本发明组合物还可以由其它操作模式来制备。为此, 在文献 US-5, 674, 936 (特别是在实施例 3) 和/或文献 Fr-2, 742, 763 中有报道。

在本发明组合物中的甲硅烷基聚合物 C 可以是各式各样的。按照第一种优选的实施方案, 它包括或者主要由在下面选择的相同或类似的基团组成: 聚酯、聚醚、聚酯酰胺、聚己内酯和/或聚丙烯酸酯, 更

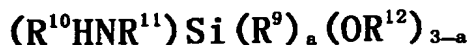
特别地选自聚醚类基团。

按照第二个优选的实施方案，甲硅烷基聚合物是甲硅烷基聚氨酯，每个聚合物分子含有至少两个氨基甲酸酯的键。

按照第三个优选的实施方案，在该甲硅烷基聚合物的每个末端都具有 $R^4_a(OR^5)_{3-a}-Si-C\equiv$ 基团。

作为在本发明的范围内可以使用的甲硅烷基聚氨酯的例子，可以举出比如 Witton 公司的产品，比如 Witton 725 和 Witton 725-80。

在使用粘接促进剂 P 的情况下，它更具体选自同时具有如下基团的有机硅化合物：（1）至少一个与硅原子相连的可水解基团，和（2）至少一个包括 1-8 个碳原子的直链或支链烷基的有机基团，其中至少一个碳原子带有伯胺或仲胺基团。一般说来，此有机硅化合物可以选自至少一种通式（IV）的有机官能化硅烷：



其中：

— R^9 表示具有 1-6 个碳原子的单价烃基、苯基、乙烯基；

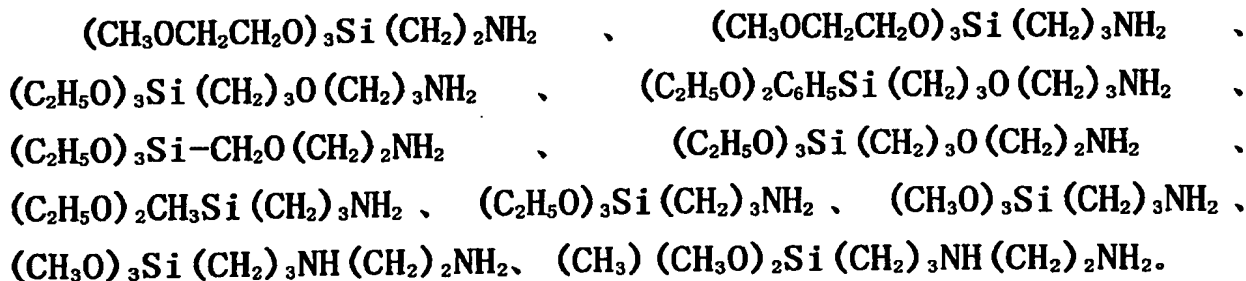
— R^{10} 表示氢原子、具有 1-8 个碳原子的直链或支链烷基，可以含有至少一个伯胺基团；

— R^{11} 表示一个具有 1-6 个碳原子的二价烃基，任选含有醚基；

— R^{12} 表示具有至少 8 个碳原子的烷基或烷氧基烷基；

— a 等于 0 或 1。

作为有机硅化合物的例子，它们选自如下通式的硅烷：



填料 G 以很细分散的无机化合物的形式存在，其平均颗粒直径小于 $0.1 \mu m$ 。在这些填料中，列举出气相法二氧化硅、沉淀法二氧化硅、气相法氧化钛和氧化铝、以及烟黑。在仅使用含硅的填料 G 时，本发

明组合物每 100 重量份聚有机硅氧烷 A 含有 2-40 重量份的填料。

填料 G 还可以呈更粗分散的无机和/或有机化合物的形式，其平均颗粒直径大于 $0.1\mu\text{m}$ ，在这些填料当中，可以列举出研磨石英、硅藻硅石、碳酸钙、烧结黏土、金红石型氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化铬、氧化锆、氧化镁、各种形式的氧化铝（水合的或非水合的）、氮化硼、立德粉、偏硼酸钡、软木粉、木屑、酞菁、无机和有机纤维、有机聚合物（聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯）。

这些填料可以进行表面改性，更具体说，用在此类用途中使用的各种有机硅化合物处理无机来源的填料。这样的有机硅化合物可以是有机氯硅烷、二有机环聚硅氧烷、六有机二硅氧烷、六有机二硅氮烷或二有机环聚硅氮烷（专利 FR-1, 126, 884、FR-1, 136, 885、FR-1, 236, 505、GB-1, 024, 234）。在大多数情况下，此处理过的填料含有其 3-30 重量%的有机硅化合物。

加入填料的目的是赋予由本发明组合物固化而得到的弹性体更好的机械和流变的特性。可以加入单一的一种填料，也可以加入多种填料的混合物。

可以与这些填料一起使用无机和/或有机颜料，以及弹性体的耐热改进剂（稀土元素的盐和氧化物，比如氧化铈和氢氧化铈）和/或阻燃剂。在阻燃剂中可以列举出含卤素的有机衍生物、有机磷衍生物、铂衍生物，比如氯铂酸（其与链烷醇、醚氧化物反应的产物）、氯化铂-烯烃的络合物。这些颜料和添加剂最多占填料重量的 20%。

关于固化催化剂 H，优选是锡盐。

可以在本发明组合物中加入其它的助剂和添加剂，它们根据使用所述组合物的用途进行选择。

在没有水的情况下，本发明的组合物是储存稳定的，在有湿分存在下可以进行室温固化。固化（或交联）是由组合物的外表向内部进行。首先在表面形成表皮，然后在整块组合物内继续进行交联。

此种组合物可以用于许多用途，比如在建筑业的嵌缝、多种不同材料（金属、塑料，比如 PVC、PMMA、天然橡胶和合成橡胶、木材、

纸板、陶瓷、砖瓦、玻璃、石料、混凝土、砖石构件)的组装和粘接,如同在建筑业一样,也用于汽车、家用电器和电子工业。

本发明的组合物特别是在大约 5-35℃ 的温度下,在湿分作用下交联以后,形成了弹性体,此弹性体对各种不同的基底都具有很好的粘接性。

实施例

下面的各实施例涉及本发明组合物和非本发明的对照组合物的制备。

对照样品:按照间歇方式制备的不含甲硅烷基聚氨酯的组合物。

第一步:

在环境温度下,在一个装有三叶式蝶形搅拌器的 3 升混合器中加入:

(1) 588g 线型聚硅氧烷油, α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷 A, 在 25℃ 下的粘度为 135,000mPa·s

(2) 56g α, ω -二(三甲基甲硅氧基)聚二甲基硅氧烷油 F, 在 25℃ 下的粘度为 100,000mPa·s, 以及

(3) 140g α, ω -二(三甲基甲硅氧基)聚二甲基硅氧烷油 F, 在 25℃ 下的粘度为 100mPa·s

一旦添加完毕,就以 250rpm 的转速搅拌混合器内的混合物 5 分钟。

(4) 在此阶段末尾,加入 28g 乙烯基三甲氧基硅烷 B, 然后以 250rpm 的转速搅拌混合器内的混合物 5 分钟。

(5) 然后在混合器中加入 3.6g 氢氧化锂 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 在甲醇中的 4wt% 溶液 (即 0.16g 氢氧化锂 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 3.84g 甲醇 E), 并且在 400rpm 的转速下搅拌 4 分钟。

第二步:

在上述阶段结束时,在环境温度 (23℃) 下加入 56g 由 Degussa 公司生产的型号为 Aerosil 150 的气相法二氧化硅。

在变化的搅拌下,在 8 分钟的时间内逐渐加入此二氧化硅,一旦加入完毕,以 400rpm 的转速继续搅拌混合器内的混合物 4 分钟。

然后在 200rpm 下, 在 2 分钟中加入 672g OMYA 公司的 BLR3 型研磨碳酸钙 G。然后在 350rpm 下混合 5 分钟。

此时, 在预混合物中加入 Inspec 公司的牌号为 Breox B225 的触变剂、Witco 公司的 A2120 氨基硅烷和锡催化剂 (基于 Acima 公司的产品 Metatin 712E 的混合物), 三者的量分别为 4.2g、7.7g 和 0.34g。

第三步:

在上述阶段结束时, 在 150rpm 下搅拌混合器内的混合物 6 分钟, 此操作在低于大气压下, 大约 $40 \times 10^2 \text{Pa}$ 下进行, 然后置于在隔绝空气中的湿分和水蒸气的气氛中。

这样就得到了具有均匀膏状外观的单组分组合物和胶粘剂。

如在下面所述测量所研究的各种性能。

实施例 1-3: 按照间歇方式制备具有甲硅烷基聚氨酯的组合物

制备三种带有甲硅烷基聚氨酯的组合物。在第二步中引入甲硅烷基聚氨酯 (产品 Witton725), 然后逐步加入硅石 G 并搅拌反应介质。

在下面的表 1 中给出四种组合物各组分的百分比。

表 1

组合物 %	对照 样品	E1	E2	E3
油 (1)	37.80	36.48	36.88	36.62
油 (2)	3.60	3.47	3.51	3.49
油 (3)	9.00	8.69	8.78	8.72
交联剂 (4)	1.80	1.74	1.76	1.74
催化剂 (5)	0.23	0.22	0.23	0.22
硅石 AE150	3.50	3.47	3.51	4.18
甲硅烷基聚氨酯	—	3.50	2.50	2.50
碳酸钙	43.19	41.69	42.15	41.86
BréoxB225	0.27	0.26	0.26	0.26
硅烷 A2120	0.50	0.48	0.48	0.48
锡催化剂	0.02	0.02	0.02	0.02

测试: 见下面表 2:

对于不同基底的粘接性

用一份各种组合物把两条大约 5mm 厚的条粘在不同的基底上进行自粘性评估。

与所粘的每个条的长度相应的每个基底的长度是大约 75mm。

然后在 23℃ 和 50% 的相对湿度下让此条交联 7 天。

然后通过浸渍和不浸渍基底进行剥离粘接性测试。此测试按照下面的方式进行：

- + 用刮刀将粘条一端撬开大约 10mm；
- + 使测试条相对于基底的平面成 120° 的角度；
- + 用手撕拉，剥离大约 50mm 的粘条；
- + 重新进行第二条的测试；
- + 然后检验粘条粘接在基底上的情况。

为了进行浸渍测试，在 23℃ 下将支持粘条的基底浸渍到 23℃ 的蒸馏水浴中 4 天。然后从水浴中取出基底，并在 23℃ 下干燥 24 小时，然后进行化学剥离粘接性测试。

表中的每个数据分别相当于无浸渍/浸渍测试。

如果在基底上不残留任何组合物的膜，断裂是所谓粘接剂型的。组合物没有粘接在基底上：在相应结果的表格中标为 RA。

如果在基底表面上残存着连续的膜，断裂是所谓内聚型的。组合物还很好地粘在基底上，在结果的表格中标为 RC。

表 2

组合物	对样品	E1	E2	E3
—PVC Labo (1)	RC/RA	RC/RC	RC/RC	RC/RC
—PVC Rehau (2)	RC/RC	RC/RC	—	—
—PVC Benvic (3)	RC/RC	RC/RC	RC/RC	RC/RC
—PVC Veka (4)	RA/RA	RC/RC	RC/RC	RC/RC
—PMMA 透明 (5)	RA/RA	RC/RC	RC/RA	RA/RA
—PMMA 加填料 (6)	RA/RA	RC/RC	RC/RC	RC/RA
—PC (7)	RA/RA	RC/RA	RC/RC	RC/RC
—Alu thermolaqué (8)	RC/RC	RC/RC	—	—
—混凝土 (9)	RC/RC	RC/RC	—	—
—木材 lazuré (10)	RA/RA	RC/RC	RC/RC	RC/RC

- (1) Interplast 公司的未塑化 PVC
- (2) Rehau 公司的商品 PVC
- (3) Benvic 公司的商品 PVC
- (4) Veka 公司的商品 PVC
- (5) Atoglas 公司编号 100 10000 的无色 Altuglas PMMA
- (6) Atoglas 公司编号 110 20684 的 Altuglas PMMA
- (7) 聚碳酸酯 Lexan
- (8) CEBTP 公司商品热涂铝
- (9) CEBTP 的商品混凝土 SNJF
- (10) 牌号 V33 的两层 lasure 贴面 SIPO 木